

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092997 A1

(51) 国際特許分類: C09D 133/14, C07C
317/18, 323/12, C08F 20/24, 20/38, 20/56, C09D 133/26,
C09K 3/18, D06M 15/277

〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005495

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒
5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号
I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-090929 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号
梅田センタービル Osaka (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 育男 (YA-
MAMOTO, Ikuo) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西
一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
所内 Osaka (JP). 大平 豊 (OHIRA, Yutaka) [JP/JP]; 〒
5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 船越 義郎 (FU-
NAKOSHI, Yoshirou) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津
市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製
作所内 Osaka (JP). 南 晋一 (MINAMI, Shinichi) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE TREATING AGENT, FLUORINE-CONTAINING MONOMER AND FLUORINE-CONTAINING POLY-
MER

(54) 発明の名称: 表面処理剤と、含フッ素単量体および含フッ素重合体

(57) Abstract: Disclosed is a surface treating agent containing a fluorine-containing polymer having: (A) a repeating unit derived from a fluorine-containing compound which is represented by the following formula: $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ (I) (wherein X is a hydrogen atom or a methyl group); (B) a repeating unit derived from a monomer containing no fluorine atom, if necessary; and (C) a repeating unit derived from a crosslinkable monomer, if necessary. This surface treating agent has excellent water repellency, oil repellency and antifouling property.

(57) 要約: (A) 式: $\text{CH}_2=\text{C}(-\text{X})-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ (I) で示される含フッ素化合物から誘導され
た繰り返し単位、(Xは水素原子またはメチル基) (B) 必要により存在する、フッ素原子を含まない単量体か
ら誘導された繰り返し単位、および (C) 必要により存在する、架橋性単量体から誘導された繰り返し単位 を有
する含フッ素重合体を含んで成る表面処理剤は、優れた撥水性、撥油性、防汚性を有する。

WO 2005/092997 A1

明 細 書

表面処理剤と、含フッ素単量体および含フッ素重合体

技術分野

[0001] 本発明は、繊維製品や石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品に、優れた撥水性、撥油性、防汚性を付与する重合体及びその処理に関する。

背景技術

[0002] 従来、種々の含フッ素化合物が提案されている。含フッ素化合物には、耐熱性、耐酸化性、耐候性などの特性に優れているという利点がある。含フッ素化合物の自由エネルギーが低い、すなわち、付着し難いという特性を利用して、含フッ素化合物は、例えば、撥水撥油剤および防汚剤として使用されている。

[0003] 撥水撥油剤として使用できる含フッ素化合物として、フルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートエステルを構成モノマーとする含フッ素重合体が挙げられる。アクリル酸基とフルオロアルキル基との間に有機基をスペーサーとして配置した（メタ）アクリレートエステルを含フッ素重合体において用いることが提案されている。スペーサーを有するそのような含フッ素重合体は、例えば、米国特許第3655732号、米国特許第3773826号、米国特許第3916053号および米国特許第5439998号に開示されている。しかし、これらの含フッ素重合体は、十分な撥水撥油性を与えるものではなかった。

[0004] これまでの種々の研究結果は、表面処理剤（特に、撥水撥油剤）の繊維への実用処理では、その表面特性として、静的な接触角ではなく、動的接触角、特に後退接触角が重要であることを示している。すなわち、水の前進接触角はフルオロアルキル基の側鎖炭素数に依存しないが、水の後退接触角は、側鎖の炭素数8以上に比較して7以下では著しく小さくなることを示している。これと対応してX線解析は、側鎖の炭素数が7以上では側鎖の結晶化が起こることを示している。実用的な撥水性が側鎖の結晶性と相関関係を有していること、および表面処理剤分子の運動性が実用性能発現の重要な要因であることが知られている（例えば、前川隆茂、ファインケミカル

、Vol23,No.6,P12(1994))。したがって、側鎖の炭素数が7以下(特に、6以下)と短いフルオロアルキル基をもつアクリレート系ポリマーでは側鎖の結晶性が低いため実用性能(特に撥水性)を満足しないと考えられていた。

[0005] 特開昭63-90588、特開昭63-99285および特開平1-315471は、 α 位がフッ素、塩素等で置換されている含フッ素アクリレート系ポリマーは基材等への接着性が良好で膜強度も強靱でかつ撥水撥油性が良好であるなど優れた特性をもつということを開示している。これら公報においても、実施例において使用されているフルオロアルキル基の炭素数は8以上であり、6以下の炭素数のフルオロアルキル基を有するアクリレート系モノマーを用いるということは考えられていない。

[0006] 最近の研究結果(EPAレポート"PRELIMINARY RISK ASSESSMENT OF THE DEVELOPMENTAL TOXICITY ASSOCIATED WITH EXPOSURE TO PERFLUOROOCTANOIC ACID AND ITS SALTS"
(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoara.pdf>))などから、PFOA(perfluorooctanoic acid)に対する環境への負荷の懸念が明らかとなっており、2003年4月14日EPA(米国環境保護庁)がPFOAに対する科学的調査を強化すると発表した。

一方、Federal Register(FR Vol.68,No.73/April 16,2003[FRL-2303-8])
(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)や

EPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003

EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)や

EPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003

(<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)は、「テロマー」が分解または代謝によりPFOAを生成する可能性がある公表している。また、「テロマー」が、泡消火剤;ケア製品と洗浄製品;カーペット、テキスタイル、紙、皮革に設けられている撥水撥油被覆および防汚加工被覆を含めた多くの製品に使用されていることを公表している。

発明の開示

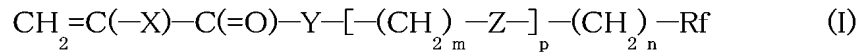
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、含フッ素重合体におけるフルオロアルキル基の炭素数が6以下であっても、優れた撥水性、撥油性、防汚性を有する表面処理剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、(1)含フッ素重合体および(2)水および/または有機溶媒を含んでなる表面処理剤であって、

含フッ素重合体が、式：



[式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

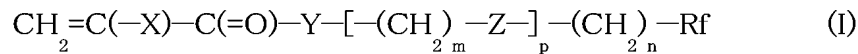
Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1である。]

で示される含フッ素化合物から誘導された繰り返し単位を有して成る表面処理剤を提供する。

本発明は、(a)式：



[式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、 $-\text{S}-$ であり；

Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10、pは0または1であり；

pが0である場合に、Yは $-\text{NH}-$ であり、pが1である場合に、Yは $-\text{O}-$ であり、nは0である。]

で示される含フッ素化合物を提供する。

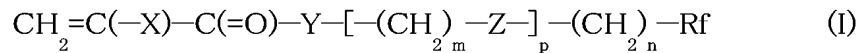
本発明は、(A)前記含フッ素化合物(a)(すなわち、含フッ素単量体(a))から誘導された繰り返し単位を有して成る含フッ素重合体を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、撥水性、撥油性、および防汚性に優れた表面処理剤が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の表面処理剤は、(A)式：



[式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり；

Rfは、炭素数1〜6のフルオロアルキル基であり；

mは1〜10、nは0〜10、pは0または1である。]

で示される含フッ素化合物(a)から誘導された繰り返し単位を有して成る含フッ素重合体を含んで成る。

すなわち、表面処理剤を形成する含フッ素重合体は、(A) 前記含フッ素化合物(a)から誘導された繰り返し単位を有して成る。

含フッ素重合体は、ホモポリマーまたはコポリマーである。

含フッ素重合体がコポリマーである場合に、含フッ素重合体は、繰り返し単位(A)に加えて、

(B) フッ素原子を含まない単量体から誘導された繰り返し単位、および

(C) 必要により存在する、架橋性単量体から誘導された繰り返し単位を有してよい。

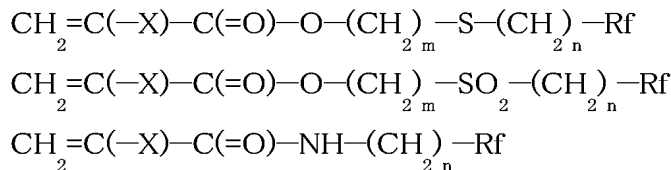
[0011] 本発明において、繰り返し単位(A)は、式(I)の含フッ素化合物(a)によって構成される。

[0012] 上記式において、Rf基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Rf基の炭素数は、1〜6、例えば1〜4である。Rf基の例は、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等である。

mは例えば2〜10であり、nは例えば1〜10であってよい。

pは、Yが—O—である場合に、1であり、Yが—NH—である場合に、0であることが好ましい。

[0013] 含フッ素化合物(a)としては、次のものが挙げられる。

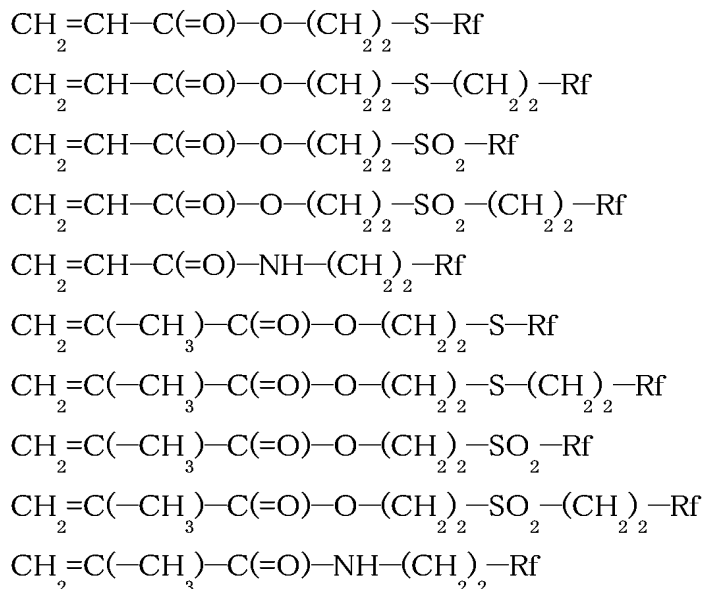


[上記式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

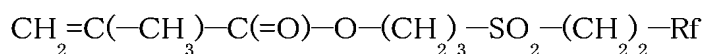
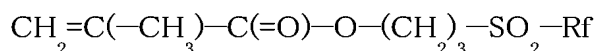
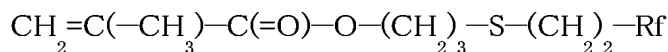
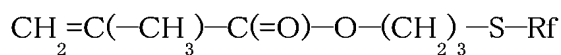
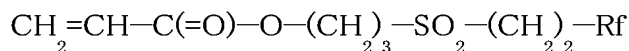
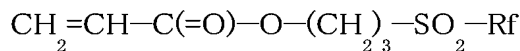
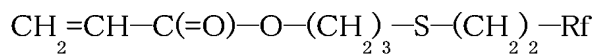
Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基であり；

mは1～10、nは0～10である。]

[0014] 含フッ素化合物(a)の具体例としては、次のものが挙げられる。

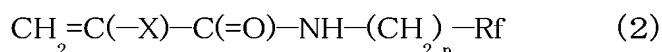
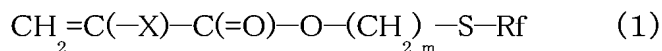


[0015] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{Rf}$



[上記式中、Rfは、炭素数1～6のフルオロアルキル基である。]

[0016] 下記の含フッ素化合物は、新規な化合物である。



[mは1～10、nは0～10である。]

含フッ素化合物(1)および(2)は、例えば、次のようにして製造できる。

[0017] 含フッ素化合物(1)

Rf基の片末端がヨウ素で置換されているパーフルオロアルキルアイオダイドとメルカプトエタノールを、溶媒(例えば、水/DMF)中で、例えば30～90℃で0.5～30時間反応させることによりパーフルオロアルキルチオエタノールを得る。このアルコールとアクリル酸とを触媒(例えば、パラトルエンスルホン酸)の存在下で、溶媒(例えば、シクロヘキサン)中で例えば30～70℃で0.5～30時間反応させることによりパーフルオロアルキルチオエチルアクリレートを得る。

[0018] 含フッ素化合物(2)

反応容器にトリデシルメチルアンモニウムクロリド、Rf基の片末端がヨウ素で置換されているパーフルオロアルキルエチルアイオダイド、およびアジ化ナトリウムの水溶液を(例えば、室温で)加え、加熱下(例えば、50～95℃、特に90℃)で1～50時間(例えば20時間)加熱攪拌して、反応させる。反応終了後、GC(ガスクロマトグラフィー)にて原料のヨウ素化合物の消失を確認後、反応液を室温(23℃)まで冷却し、下層の有機層を分離後、水層をジイソプロピルエーテルで抽出し次の反応にそのまま用いる。

オートクレーブに、上記反応抽出液及び触媒(例えば、10%パラジウム/炭素)を加え、その中に水素ガスを(例えば、2～15Kg/cm²、特に8Kg/cm²の圧力で)加え、例えば10～30(特に室温(23℃))で1～30時間(例えば15時間)攪拌する。GCチェックにより原料消失確認し、有機層をセライトろ過後、次の反応にそのまま用いる。

フラスコに、上記アミノ体のジイソプロピルエーテル溶液に氷冷下でトリエチルアミン、4-tertブチルカテコールを加えた後、アクリル酸クロリドを氷冷下で滴下し、室温(23℃)で0.5～50時間(例えば、12.5時間)攪拌する。生成した固体を濾別し、濾液を5

%クエン酸水溶液で洗浄後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥する。濾過し、濾液を減圧濃縮後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、パーフルオロアルキルエチルアクリル酸アミドを得る。

[0019] 繰り返し単位(B)は、フッ素原子を含まない単量体(b)によって誘導される。単量体(b)は、フッ素を含有せず、炭素-炭素二重結合を有する単量体であることが好ましい。単量体(b)は、フッ素を含有しないビニル性単量体であることが好ましい。フッ素原子を含まない単量体(b)は、一般に、1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。フッ素原子を含まない単量体(b)として好ましい単量体としては、例えば、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル(例えば、塩化ビニル)、ハロゲン化ビニリデン(例えば、塩化ビニリデン)、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ビニルアルキルエーテル、イソプレンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0020] フッ素原子を含まない単量体(b)は、アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルであってよい。アルキル基の炭素数は、1-30、例えば、6-30、例示すれば、10-30であってよい。例えば、フッ素原子を含まない単量体(b)は一般式：



[式中、 A^1 は水素原子またはメチル基、 A^2 は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n=1-30$)で示されるアルキル基である。]

で示されるアクリレート類であってよい。

[0021] 繰り返し単位(C)は、架橋性単量体(c)によって誘導される。架橋性単量体(c)は、少なくとも2つの反応性基および／または炭素-炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。架橋性単量体(c)は、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックドイソシアネート、アミノ基、カルボキシル基、などである。

[0022] 架橋性単量体(c)としては、例えば、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、

N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、クロロプレン、グリシジル(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

[0023] 単量体(b)および／または単量体(c)を共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

[0024] 含フッ素重合体において、含フッ素化合物(a)100重量部に対して、フッ素原子を含まない単量体(b)の量が、0-500重量部、例えば0.1-100重量部、特に0.1-50重量部であり、架橋性単量体(c)の量が、0-50重量部、例えば0-20重量部、特に0.1-15重量部であってよい。

含フッ素重合体の重量平均分子量は、例えば2000-5000000、特に3000-5000000、特別に10000-1000000であってよい。含フッ素重合体の重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により求めたものである(ポリスチレン換算)。

[0025] 含フッ素重合体は、例えば、以下のようにして製造することができる。

溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、30-120℃の範囲で1-10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01-20重量部、例えば0.01-10重量部の範囲で用いられる。

[0026] 有機溶剤としては、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、アセトン、クロロホルム、HCHC225、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒド

ロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶剤は単量体の合計100重量部に対して、50〜2000重量部、例えば、50〜1000重量部の範囲で用いられる。

[0027] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、50〜80℃の範囲で1〜10時間、攪拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*t*-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01〜10重量部の範囲で用いられる。

[0028] 放置安定性の優れた共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、油溶性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5〜20重量部の範囲で用いられる。アニオン性および／またはノニオン性および／またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

[0029] 水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1〜50重量

部、例えば10〜40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量100重量部に対して、1〜50重量部、例えば10〜40重量部の範囲で用いてよい。

[0030] 本発明の表面処理剤は、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であることが好ましい。表面処理剤は、含フッ素重合体および媒体（特に、有機溶媒および／または水、例えば液状媒体）を含んでなる。表面処理剤において、含フッ素共重合体の濃度は、例えば、0.01〜50重量%であってよい。

[0031] 本発明の表面処理剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の表面処理剤に他の表面処理剤（例えば、撥水剤や撥油剤）あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における含フッ素重合体の濃度は0.05〜10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における含フッ素重合体の濃度は0.1〜5重量%であってよい。ステインブロッカーを併用してもよい。ステインブロッカーを使用する場合には、アニオン性またはノニオン性乳化剤を使用することが好ましい。

[0032] 本発明の表面処理剤（例えば、撥水撥油剤）で処理される被処理物としては、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池の部品（例えば、ガス拡散電極およびガス拡散支持体）、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面、およびプラスターなどを挙げることができる。繊維製品は、特にカーペットであってよい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が

挙げられる。本発明の表面処理剤は、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

- [0033] 繊維製品は、繊維、糸、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の表面処理剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を表面処理剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを表面処理剤で処理してもよい。

「処理」とは、処理剤を、浸漬、噴霧、塗布などにより被処理物に適用することを意味する。処理により、処理剤の有効成分である含フッ素重合体が被処理物の内部に浸透するおよび／または被処理物の表面に付着する。

実施例

- [0034] 本発明の実施例について具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。

試験は、以下のようにして行った。

シャワー撥水性試験

シャワー撥水性は、JIS-L-1092のスプレー法による撥水性No. (下記表1参照)をもって表す。

- [0035] [表1]

表 1 撥水性No.	状態
5	表面に付着湿潤のないもの
4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの
2	表面に湿潤を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

- [0036] 撥水性試験

処理済み試験布を温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液(イソプロピルアルコール(IPA)、水、およびその混合液、表2に示す)も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液を試験布上に 0.05ml静かに滴下し、30秒間放置後、液滴が試験布上に残っていれば、その試験液をパスしたものとする。撥水性は、パスした試験液のイソプロピル

アルコール(IPA)含量(体積%)の最大なものをその点数とし、撥水性不良なものから良好なレベルまでFail、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、及び10の12段階で評価する

。

[0037] [表2]

表2 撥水性試験液

点数	(体積比%)	
	イソプロピルアルコール	水
10	100	0
9	90	10
8	80	20
7	70	30
6	60	40
5	50	50
4	40	60
3	30	70
2	20	80
1	10	90
0	0	100
Fail	イソプロピルアルコール0/水100におよばないもの	

[0038] 撥油性試験

処理済み試験布を温度21℃、湿度65%の恒温恒湿機に4時間以上保管する。試験液(表3に示す)も温度21℃で保存したものを使用する。試験は温度21℃、湿度65%の恒温恒湿室で行う。試験液を試験布上に0.05ml静かに滴下し、30秒間放置後、液滴が試験布上に残っていれば、その試験液をパスしたものとする。撥水性は、パスした試験液の最高点数とし、撥水性不良なものから良好なレベルまでFail、1、2、3、4、5、6、7および8の9段階で評価する。

[0039] [表3]

表 3 撥油性試験液

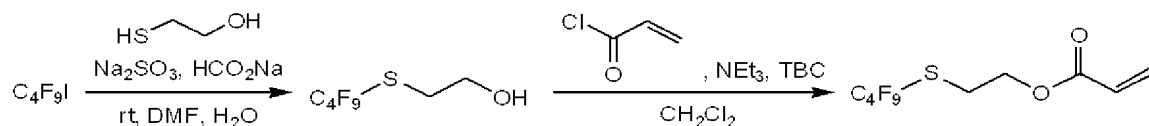
点数	試験液	表面張力 (dyne/cm、25 ℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35／ヌジョール65の混合液	29.6
1	ヌジョール	31.2
Fail	1におよばないもの	-

[0040] 以下のようにモノマーを合成した

合成例1 (9FSEAモノマー)

2-(ペルフルオロブチルチオ)エチル アクリレートの合成

[化1]



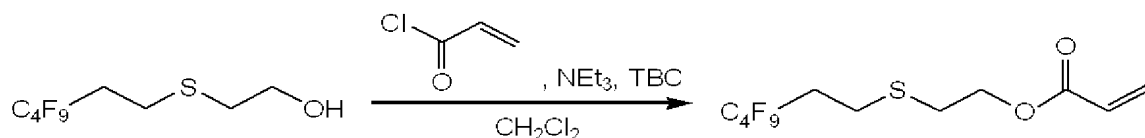
[0041] 1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロ-4-ヨードブタン138.4g(400mmol)をDMF(400ml)と水(80ml)混合液に溶解し、メルカプトエタノール32.2g(400mmol)を加えた。さらにギ酸ナトリウム27.2g(400mmol)、亜硫酸ナトリウム7水和物100.9g(400mmol)を加え、室温(23℃)にて1晩攪拌した。反応液に水(1L)とイソプロピルエーテル(1L)を加え分液し、水層をさらにイソプロピルエーテルで抽出した(500ml×2)。有機層を10%塩酸(500ml)、水(500ml)、飽和食塩水(500ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、溶媒留去した。濃縮体(2-(ペルフルオロスルホニル)エタノール)の一部25.9g(78mmol相当)、トリエチルアミン19.5ml(140mmol)、4-tert-ブチルカテコール(1粒)のジクロロメタン溶液(200ml)を0℃に冷却し、アクリロイルクロリド8.5ml(10.5mmol)をゆっくり滴下した(内温15℃まで上昇)。氷浴を外し、室温(23℃)にて1時間攪拌後、GCにて原料の消失を確認。反応液を5%クエン酸水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過、溶媒留去した。減圧蒸留により65〜67℃/4mmHgの留分を集め、アクリル酸エステル23.6gを得た。収率86.4%。

[0042] ^1H NMR(CDCl_3 ; 内部標準TMS δ ppm): 6.46(dd, 1H, $J_{\text{AB}}=1.6\text{Hz}$, $J_{\text{AX}}=17.2\text{Hz}$, $\text{CH}_\Delta\text{H}_\text{B}=\text{C}$), 6.14(dd, 1H, $J_{\text{AX}}=17.2\text{Hz}$, $J_{\text{BX}}=10.3\text{Hz}$, $\text{C}=\text{CH}_\Delta$), 5.90(dd, 1H, $J_{\text{BX}}=10.3\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=1.6\text{Hz}$, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}=\text{C}$), 4.40(t, 2H, $J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$, OCH_2), 3.23(t, 2H, $J_{\text{HH}}=6.4\text{Hz}$, CH_2S)
 ^{19}F NMR(CDCl_3 ; 内部標準 CFCl_3 δ ppm): -81.5(m, 3F, CF_3), -87.8(m, 2F, CF_2S), -121.2(m, 2F, CF_2), -126.0(m, 2F, CF_2).

[0043] 合成例2(9FESEAモノマー)

2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルチオ)エチル アクリレートの合成

[化2]



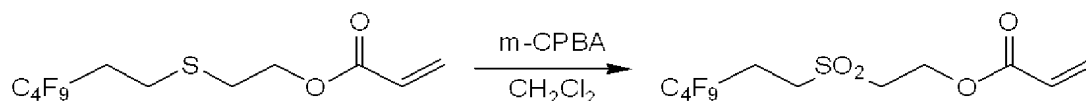
[0044] 2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルチオ)エタノール81g(250mmol)、トリエチルアミン52.3ml(375mmol)、4-*t*-ブチルカテコール(1粒)、ジクロロメタン500mlの溶液を0℃に冷却し、アクリロイルクロリド24.4ml(300mmol)を10分要してゆっくり滴下した。室温(23℃)で40分攪拌し、5%クエン酸水500ml、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過して粗製のアクリル酸エステル81.0gを得た。収率85.7%。

^1H NMR(CDCl_3 ; 内部標準TMS δ ppm): 6.45(dd, 1H, $J_{\text{AB}}=1.2\text{Hz}$, $J_{\text{AX}}=17.2\text{Hz}$, $\text{CH}_\Delta\text{H}_\text{B}=\text{C}$), 6.14(dd, 1H, $J_{\text{AX}}=17.2\text{Hz}$, $J_{\text{BX}}=10.3\text{Hz}$, $\text{C}=\text{CH}_\Delta$), 5.88(dd, 1H, $J_{\text{BX}}=10.3\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=1.2\text{Hz}$, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}=\text{C}$), 4.36(t, 2H, $J_{\text{HH}}=6.6\text{Hz}$, OCH_2), 2.8(m, 4H, CH_2SCH_2), 2.4(m, 2H, CH_2CF_2)

^{19}F NMR(CDCl_3 ; 内部標準 CFCl_3 δ ppm): -81.5(m, 3F, CF_3), -115.0(m, 2F, CF_2), -124.8(m, 2F, CF_2), -126.5(m, 2F, CF_2).

[0045] 合成例3(9FESO2EAモノマー)

2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルスルホニル)エチル アクリレートの合成



[0046] 合成例2で得られた粗製2-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルチオ)エチル アクリレート81.0g(214mmol)のジクロロメタン1.5L溶液を氷冷し、*m*-クロロ過安息香酸

100g(446mmol)を徐々に加えた。加え終えた後、室温(23℃)で一晩攪拌し、濾過、洗浄後の濾液をチオ硫酸ナトリウム5水和物30%水溶液で洗浄した。水層中の過酸の消失をヨードでんぷん反応で確認後、有機層を飽和重曹水で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後濾過、濾液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=5:1)で精製し、濃縮後の白色固体を乾燥することで、スルホン体55.4gを得た。収率63.1%。

^1H NMR(CDCl_3 ; 内部標準TMS δ ppm): 6.45(dd, 1H, $J_{\text{AB}}=1.1\text{Hz}$, $J_{\text{AX}}=17.3\text{Hz}$, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}=\text{C}$), 6.12(dd, 1H, $J_{\text{AX}}=17.3\text{Hz}$, $J_{\text{BX}}=10.5\text{Hz}$, $\text{C}=\text{CH}_\text{X}$), 5.95(dd, 1H, $J_{\text{BX}}=10.5\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=1.1\text{Hz}$, $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}=\text{C}$), 4.65(t, 2H, $J_{\text{HH}}=5.6\text{Hz}$, OCH_2), 3.42(t, 2H, $J_{\text{HH}}=5.7\text{Hz}$, CH_2SO_2), 3.33(tt, 2H, $J_{\text{HH}}=8.5\text{Hz}$, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$), 2.69(m, 2H, CH_2CF_2).
 ^{19}F NMR(CDCl_3 ; 内部標準 CFCl_3 δ ppm): -81.5(t, 3F, $J=9.3\text{Hz}$, CF_3), -114.4(m, 2F, CF_2), -124.6(m, 2F, CF_2), -126.5(m, 2F, CF_2).

[0047] 以下のようにポリマーを合成した。

製造例1

9FSEA ホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに合成例1で合成したモノマー(9FSEAモノマー) 10g (0.029mol) と酢酸ブチル27gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g (0.0006mol) を添加し、8時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い透明な液状物質6.7g (ポリマー収率67%)を得た。ポリマーの同定は元素分析(表4)で行った。

[0048] 製造例2

9FESEA ホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに合成例2で合成したモノマー(9FESEAモノマー) 10g (0.026mol) と酢酸ブチル27gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g (0.0006mol) を添加し、6時間反

応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い透明な液状物質6.2g (ポリマー収率62%)を得た。ポリマーの同定は元素分析(表4)で行った。

[0049] 製造例3

9FESEA StA共重合体

200mL 4つ口フラスコに合成例2で合成したモノマー(9FESEAモノマー) 7g (0.02mol)、ステアリルアクリレート(StA) 3g(0.0093mol)と酢酸ブチル27gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g (0.0006mol) を添加し、4時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い白色の液状物質9.9g (ポリマー収率99%)を得た。ポリマーの同定は元素分析(表4)で行った。

[0050] 製造例4

9FESO2EAホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに合成例3で合成したモノマー(9FESO2EAモノマー) 7g (0.017mol) と酢酸ブチル21gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル1gに溶かしたパーブチルPV 0.11g (0.0006mol) を添加し、5時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えて析出した白色の沈殿物について減圧濾過を行い真空デシケーターで乾燥して白色粉体6.8g (ポリマー収率97%)を得た。ポリマーの同定は元素分析(表4)で行った。

[0051] 製造例5

9FESO2EA StA共重合体

200mL 4つ口フラスコに合成例3で合成したモノマー(9FESO2EAモノマー) 3g

(0.0073mol)、ステアリルアクリレート(StA) 1.26g (0.0039mol) と酢酸ブチル12gを仕込んで60分間窒素フローした。内温を60℃に昇温後、酢酸ブチル0.4gに溶かしたパーブチルPV 0.032g (0.002mol) を添加し、7時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えて析出した白色の沈殿物について減圧濾過を行い真空デシケーターで乾燥して白色粉体3.8g (ポリマー収率91%)を得た。ポリマーの同定は元素分析(表4)でおこなった。

[0052] 比較製造例1

9FAホモポリマー

200mL 4つ口フラスコに2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート(9F-Alc/AA) (ダイキン化成販売(株)製R-1420) 15g (0.047mol) とテトラクロロヘキサフルオロブタン121gを仕込んで30分間溶液中の窒素バブリング後、気相中の窒素置換を30分行った。内温を60℃に昇温後、トリクロロエタン7.86gに溶かしたパーブチルPV 1.61g (0.0092mol) を添加し、5.5時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、モノマーピーク消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合上がり溶液にメタノールを加えると沈殿した白色水あめ状沈殿物が析出した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い透明な液状物質9.36g (ポリマー収率82%) が得られた。ポリマーの同定は元素分析(表4)で行った。

[0053] 比較製造例2

9FA StA共重合体

100mL 4つ口フラスコに2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート(9F-Alc/AA) (ダイキン化成販売(株)製R-1420) 7.00g (0.022mol)、ステアリルアクリレート(StA) 3g(0.093mol)とテトラクロロヘキサフルオロブタン56.47gを仕込んで30分間溶液中の窒素バブリング後、気相中の窒素置換を30分行った。内温を60℃に昇温後、トリクロロエタン3.67gに溶かしたパーブチルPV 0.75g (0.0043mol) を添加し、6時間反応させた。反応の工程管理はガスクロマトグラフィーで行い、9F-Alc/AAモノマーとステアリルアクリレートモノマーのピークの消失を確認して反応終了とした。反応終了後、重合

上がり溶液にメタノールを加えると白色沈殿物が生成した。デカンテーションにより上澄み液を取り除き、沈殿物をエバポレーターにかけて溶媒を除去すると、非常に粘度の高い白濁した液状物質7.06g (ポリマー収率70.6%) が得られた。ポリマーの同定は元素分析(表4)で行った。

[0054] 実施例1

製造例1で得られたポリマー1.5gをHCFC-225 150gに溶解した。
この試験溶液150gにナイロン試験布(510mm×205mm)×1枚を浸漬(約5分間)後、遠心脱水機で脱溶媒(500rpm, 30秒間)を行った。同じ操作をPET試験布(510mm×205mm)×1枚、PET/綿混紡試験布(510mm×205mm)×1枚、綿試験布V(510mm×205mm)×1枚について行った。その後夫々の試験布を28℃で一晩乾燥した。

[0055] 次に、ナイロン試験布、PET試験布、PET/綿試験布、綿試験布を夫々一枚ずつ、ピンテンターで150℃処理(3分間)を行い、その後夫々の試験布を半分に切断し(255mm×205mm)、一方をシャワー撥水試験に使用し、残りを撥水試験、撥油試験に使用した。試験結果を表5に示す。

[0056] 実施例2

製造例2で得られたポリマーを実施例1と同様に処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

[0057] 実施例3

製造例3で得られたポリマーを実施例1と同様に処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

[0058] 実施例4

製造例4で得られたポリマーを実施例1と同様に、溶媒を酢酸ブチルに変えて処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

[0059] 実施例5

製造例5で得られたポリマーを実施例1と同様に処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

[0060] 比較例1

比較製造例1で得られたポリマーを実施例1と同様に、溶媒をHCFC-225に変えて

処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

[0061] 比較例2

比較製造例2で得られたポリマーを実施例1と同様に、溶媒をHCFC-225に変えて処理後、シャワー撥水試験、撥水試験、撥油試験をおこなった。結果を表5に示す。

[0062] [表4]

元素分析	F		C		H		N		Cl	
	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)	実測値(%)	理論値(%)
製造例 1	46.85	48.77	31.02	30.83	2.31	2.16	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 2	43.68	45.12	34.77	34.86	3.18	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 3	28.65	31.50	46.98	47.59	5.71	6.17	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 4	39.92	41.61	32.20	32.15	2.77	2.89	0.00	0.00	0.00	0.00
製造例 5	28.35	29.22	45.92	45.50	5.52	5.96	0.00	0.00	0.00	0.00
比較製造例 1	49.43	53.77	33.11	33.96	2.47	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00
比較製造例 2	35.91	37.64	48.06	47.11	4.84	5.24	0.00	0.00	0.00	0.00

[0063] [表5]

表 5

実施例 1			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	3	3
PET	80	3	3
PET/綿	50	3	3
綿	50	3	3

実施例 3			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	3	2
PET	80	4	3
PET/綿	50	3	3
綿	50	3	3

実施例 2			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	3	3
PET	80	3	3
PET/綿	50	3	3
綿	0	3	3

実施例 5			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	100	9	6
PET	80	5	6
PET/綿	80	4	6
綿	80	3	6

実施例 4			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	100	4	3
PET	100	4	3
PET/綿	80	4	3
綿	70	7	3

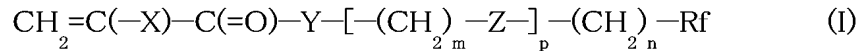
比較例 1			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	50	3	0
PET	70	3	3
PET/綿	0	3	3
綿	0	Fail	3

比較例 2			
試験布	シャワー 撥水性	撥水性	撥油性
ナイロン	70	4	2
PET	50	4	3
PET/綿	50	4	2
綿	0	4	2

請求の範囲

- [1] (1)含フッ素重合体および(2)水および/または有機溶媒を含んでなる表面処理剤であって、

含フッ素重合体が、式：



[式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

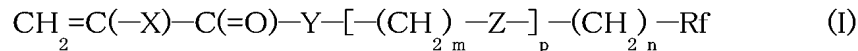
Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり；

Rfは、炭素数1〜6のフルオロアルキル基であり；

mは1〜10、nは0〜10、pは0または1である。]

で示される含フッ素化合物から誘導された繰り返し単位を有して成る表面処理剤。

- [2] 溶液、エマルションまたはエアゾールの形態である請求項1に記載の表面処理剤。
- [3] 請求項1に記載の表面処理剤で被処理物を処理する方法。
- [4] 被処理物が、繊維製品、石材、フィルター（例えば、静電フィルター）、防塵マスク、燃料電池、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面またはプラスターである請求項3に記載の方法。
- [5] 請求項1に記載の表面処理剤で処理された繊維製品。
- [6] 請求項1に記載の表面処理剤で処理されたカーペット。
- [7] (a)式：



[式中、Xは、水素原子またはメチル基であり；

Yは、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；

Zは、 $-\text{S}-$ であり；

Rfは、炭素数1〜6のフルオロアルキル基であり；

mは1〜10、nは0〜10、pは0または1であり；

pが0である場合に、Yは $-\text{NH}-$ であり、pが1である場合に、Yは $-\text{O}-$ であり、nは0である。]

で示される含フッ素化合物。

- [8] フルオロアルキル基(Rf基)の炭素数が1〜4である請求項7に記載の含フッ素化合物。
- [9] フルオロアルキル基(Rf基)がパーフルオロアルキル基である請求項7に記載の含フッ素化合物。
- [10] (A) 請求項7に記載の含フッ素化合物(a)から誘導された繰り返し単位を有して成る含フッ素重合体。
- [11] 繰り返し単位(A)に加えて、
(B) フッ素原子を含まない単量体(b)から誘導された繰り返し単位、および
(C) 必要により存在する、架橋性単量体(c)から誘導された繰り返し単位をも有する請求項10に記載の含フッ素重合体。
- [12] 繰り返し単位(B)を形成するフッ素原子を含まない単量体(b)が、一般式：

$$\text{CH}_2=\text{CA}^1\text{COOA}^2$$
[式中、A¹は水素原子またはメチル基、A²は炭素数1〜30の炭化水素基(特に、C_nH_{2n+1}(n=1〜30)で示されるアルキル基)である。]
で示されるアクリレートである請求項11に記載の重合体。
- [13] 繰り返し単位(C)を形成する架橋性単量体(c)が、少なくとも2つの反応性基および／または炭素-炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない単量体である請求項11に記載の含フッ素重合体。
- [14] 含フッ素重合体において、含フッ素化合物(a)100重量部に対して、フッ素原子を含まない単量体(b)の量が0.1〜50重量部であり、架橋性単量体(c)の量が20重量部以下である請求項11に記載の含フッ素重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D133/14, C07C317/18, 323/12, C08F20/24, 20/38, 20/56,
C09D133/26, C09K3/18, D06M15/277

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D133/14, C07C317/18, 323/12, C08F20/24, 20/38, 20/56,
C09D133/26, C09K3/18, D06M15/277

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 1-315471 A (Daikin Industries, Ltd.), 20 December, 1989 (20.12.89), Full text; (particularly, Claims; page 4) & EP 333083 A1 & US 569941 A	1-6 7-14
X A	JP 64-56711 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 March, 1989 (03.03.89), Full text; (particularly, Claims; page 5) & EP 294648 A1 & US 5055538 A	1-6 7-14
X A	JP 2-28270 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 January, 1990 (30.01.90), Full text; (Claims) & EP 337474 A1 & US 5081165 A	1-6 7-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June, 2005 (14.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005495

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2003/022906 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), Full text; (particularly, Claims) & JP 2003-526977 A	1-6 7-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005495

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005495

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

(A) Claims 1-14

(B) Reasons

The claims of this international application contain the following five groups of inventions.

Group 01 (Main Invention): claims 1 and 2

Group 02 (Second Invention): claims 3 and 4

Group 03 (Third Invention): claim 5

Group 04 (Fourth Invention): claim 6

Group 05 (Fifth Invention): claims 7-14

A surface treating agent containing (1) a fluorine-containing polymer and (2) water and/or an organic solvent wherein the fluorine-containing polymer has a repeating unit derived from a fluorine-containing compound which is represented by the specific formula (I) in claim 1 is publicly known as described in documents 1-4 listed below.

Consequently, it appears that at least the invention of claim 1 is not novel nor involves an inventive step, and thus the fluorine-containing compound represented by the specific formula (I) in claim 1 or a repeating unit derived from such a compound cannot be considered as a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

There is therefore no technical relationship between the above-mentioned groups of inventions (between the main invention and the second to fifth invention) involving one or more of the same or corresponding special technical features, and thus these groups of inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

Document 1: JP 2-28270 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 January, 1990 (30.01.90)

Document 2: JP 1-315471 A (Daikin Industries, Ltd.), 20 December, 1989 (20.12.89)

Document 3: JP 64-56711 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 March, 1989 (03.03.89)

Document 4: WO 2003/022906 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D133/14, C07C317/18, 323/12, C08F20/24, 20/38, 20/56, C09D133/26, C09K3/18, D06M15/277

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D133/14, C07C317/18, 323/12, C08F20/24, 20/38, 20/56, C09D133/26, C09K3/18, D06M15/277

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 1-315471 A (ダイキン工業株式会社) 1989. 12. 20 全文 (特に、特許請求の範囲、4ページ) & E P 333083 A1 & U S 569941 A	1-6 7-14
X A	J P 64-56711 A (ダイキン工業株式会社) 1989. 03. 03 全文 (特に、特許請求の範囲、5ページ) & E P 294648 A1 & U S 5055538 A	1-6 7-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤達也

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9285

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2-28270 A (ダイキン工業株式会社) 1990. 01. 30 全文 (特許請求の範囲) &EP 337474 A1 &US 5081165 A	1-6 7-14
X A	WO 2003/022906 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003. 03. 20 全文 (特に特許請求の範囲) &J P 2003-526977 A	1-6 7-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲_____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲_____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(A) 請求の範囲 1-14

(B) 理由

この国際出願の請求の範囲は、以下に記載される5の系列により構成されている。

- 系列01（主発明）：請求の範囲1-2
- 系列02（第2発明）：請求の範囲3-4
- 系列03（第3発明）：請求の範囲5
- 系列04（第4発明）：請求の範囲6
- 系列05（第5発明）：請求の範囲7-14

ところで、(1) 含フッ素重合体及び(2) 水及び／又は有機溶媒を含んでなる表面処理剤において、含フッ素重合体が、請求の範囲1中の所定の式(1)で示される含フッ素化合物から誘導された繰返し単位を有してなるものである表面処理剤は、例えば下記に示す文献1～文献4に記載されるように公知のものである。

そうすると、少なくとも請求の範囲1に係る発明は新規性及び進歩性を有さないことが明らかであり、請求の範囲1中の所定の式(1)で示される含フッ素化合物及び該化合物から誘導された繰返し単位は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」とは認められない。

したがって、上記系列（主発明及び第2発明～第5発明）の間には、一又は二以上の同一又は対応する「特別な技術的特徴」を含む技術的關係は認められないので、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

- 文献1：JP 2-28270 A（ダイキン工業株式会社）1990.01.30
- 文献2：JP 1-315471 A（ダイキン工業株式会社）1989.12.20
- 文献3：JP 64-56711 A（ダイキン工業株式会社）1989.03.03
- 文献4：WO 2003/022906 A1（ダイキン工業株式会社）2003.03.20